

Magnetic material for magnetic refrigeration and method for producing thereof

Patent Number: US2004194855

Publication date: 2004-10-07

Inventor(s): FUKAMICHI KAZUAKI [JP]; FUJITA ASAYA [JP]; IIJIMA YOSHIAKI [JP]; SAITO AKIKO [JP]; KOBAYASHI TADAHICO [JP]; SAHASHI MASASHI [JP]

Applicant(s):

Requested

Patent: JP2003096547

Application

Number: US20030403119 20030401

Priority Number

(s): JP20010290258 20010921; US20030403119 20030401

IPC

Classification: H01F1/053

EC

Classification: H01F1/01B4

Equivalents:

Abstract

The magnetic material for magnetic refrigeration according to the present invention has an NaZn13-type crystalline structure and comprises iron (Fe) as a principal element (more specifically, Fe is substituted for the position of "Zn") and hydrogen (H) in an amount of 2 to 18 atomic % based on all constitutional elements. Preferably, the magnetic material for magnetic refrigeration preferably contains 61 to 87 atomic % of Fe, 4 to 18 atomic % of a total amount of Si and Al, 5 to 7 atomic % of La. The magnetic material for magnetic refrigeration exhibits a large entropy change in a room temperature region and no thermal hysteresis in a magnetic phase transition. Therefore, when a magnetic refrigeration cycle is configured using the magnetic material for magnetic refrigeration, a stable operation can be performed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] 1. Field of the Invention

[0002] The present invention relates to a magnetic material for magnetic refrigeration and, more particularly, to a magnetic material for magnetic refrigeration capable of realizing a magnetic refrigeration cycle in a room temperature region.

[0003] 2. Description of the Related Art

[0004] Presently, a gas compression/expansion cycle is primarily used as refrigeration technology for use in a near room temperature region and in equipment closely related to daily living, more specifically, refrigerators, freezers, and air conditioners. However, the gas compression-expansion cycle is environmentally problematic, since specific freon gases cause environmental destruction. In addition, substitute freon gases may also have an adverse effect upon the environment. Against this background, clean and highly efficient refrigeration technologies, which are free from environmental problems caused by wastage of operating gases, have been demanded to be put into practical use.

[0005] Currently, magnetic refrigeration is being increasingly viewed as one such environment-friendly and highly efficient refrigeration technology. Intensive research and development of the related technologies for use in a room temperature region has been accelerated. Magnetic refrigeration generates low temperatures as follows by applying the magnetocaloric effect (a phenomenon in which when an external magnetic field is changed with respect to a magnetic material while the magnetic material is adiabatic, the temperature of this magnetic material changes).

[0006] The magnetic entropy of a magnetic material changes depending on whether a magnetic field is applied or not, owing to the difference between the degrees in freedom of the electron spin system. With this entropy change, entropy transfers between the electron spin system and the lattice system. Magnetic refrigeration uses a magnetic material having a large electron spin and exhibiting a large

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96547

(P 2 0 0 3 - 9 6 5 4 7 A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード	(参考)
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303	S
F25B 21/00		F25B 21/00		A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-290258 (P 2001-290258)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 深道 和明

宮城県仙台市太白区山田自由が丘33-26

(72) 発明者 藤田 麻哉

宮城県仙台市太白区松ヶ丘15-1

(72) 発明者 飯島 嘉明

宮城県仙台市泉区加茂1丁目37-2

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

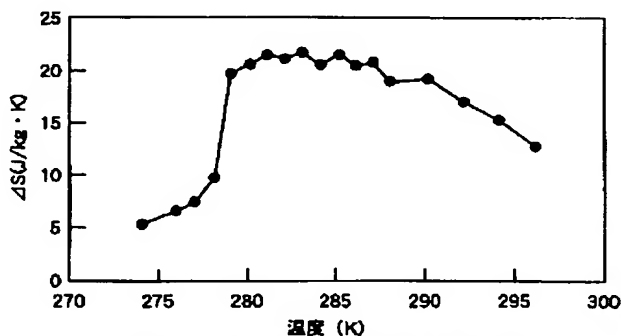
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気冷凍材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温領域において大きなエントロピー変化を伴う磁気相転移が現われ、安定的に磁気冷凍サイクルを構成することができる磁気冷凍材料を提供する。

【解決手段】 本発明の磁気冷凍材料は、 NaZn_{1-x} 型の結晶構造を備え、Fe (鉄) を主たる構成元素とし (即ち、“Zn” に相当する位置にFeが入る)、H (水素) を全構成元素に対して2原子%以上18元素を含有することを特徴とする。好ましくは、上記の磁気冷凍材料は、全構成元素に対して、Feを61原子%以上87原子%以下、Si及びAlを合計で4%以上18%以下、Laを5原子%以上7原子%以下、含有する。上記の磁気冷凍材料は、室温領域において大きなエントロピー変化を示すとともに、磁気相転移に温度ヒステリシスが生じない。従って、この磁気冷凍材料を用いて磁気冷凍サイクルを構成した場合に、運転を安定的に行うことができる。

供試体1の $\Delta S(T, \Delta H=5T)$ の温度依存性を示す図

r、Pecharsky らは、細かい球形のGdが充填された充填筒を用いてAMR方式の磁気冷凍システムを試作し、室温領域における磁気冷凍サイクルを1年以上、連続正常運転することに成功した(Advances in Cryogenic Engineering, Vol.43,1998)。

【0009】上述のGdを用いたAMR方式の磁気冷凍システムの技術実証に加え、1997年、米国のPecharsky、Gschneidnerらは、室温領域において非常に大きなエントロピー変化が得られる磁性物質として、 $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ 系を開発した(米国特許第5,743,095号)。例えば、 $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ では、約277Kにおいて、外部印加磁場を0から5テスラに変化させた場合に、約20(J/kg·K)のエントロピー変化(ΔS)を示し、また、0から2テスラに変化させた場合に、約15(J/kg·K)のエントロピー変化(ΔS)を示す。このように、 $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ では、室温領域でGdの2倍以上の大きなエントロピー変化が得られている。

【0010】また、1990年、露国のNikitin、Annorazov らは、室温領域において非常に大きなエントロピー変化が得られる磁性物質として、 $Fe_{0.8}Rh_{0.2}$ を開発した。この合金に熱処理を施して得られた試料について、約300Kにおいて、外部印加磁場を0から2.5テスラに変化させた場合に、約12(J/kg·K)のエントロピー変化(ΔS)を示し、室温領域でGdと同等の大きなエントロピー変化が得られることが報告されている。但し、この磁気冷凍材料は、試料の熱処理の条件によって特性が敏感に変化することも報告されている。

【0011】このように、近年、室温用の磁気冷凍材料の研究が活発化し、Gdのエントロピー変化を凌ぐ材料も提案されている。なお、Gdでは、通常の強磁性物質における常磁性状態と強磁性状態との間の二次の磁気相転移に伴うエントロピー変化を利用している。これに対して、上述の $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ 及び $Fe_{0.8}Rh_{0.2}$ では、何れも、室温領域で一次の磁気相転移が発現し、これに伴って急激で大きなエントロピー変化が得られている。

【0012】しかしながら、上述の $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ 及び $Fe_{0.8}Rh_{0.2}$ で見られる一次の磁気相転移では、相転移に伴って非常に大きなエントロピー変化が得られる反面、磁気熱量効果に温度ヒステリシスが現われることが報告されている。なお、温度ヒステリシス幅は、 $Fe_{0.8}Rh_{0.2}$ では10K程度、 $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ でも10K程度である。このような磁気熱量効果の温度ヒステリシスは、実際に冷凍用の熱交換サイクルを構成するにあたり阻害要因となる。

【0013】また、上述の $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ の融点は、1800℃程度であり、希土類金属間化合物としては非常に高い。 $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ で

は、機械強度的に脆弱である上に、融点も高いことから、実用形状への加工プロセス上、大きな制約を受け、実用上の課題である。

【0014】更に、上述のGd及び $Gd_5(Ge_{0.8}Si_{0.2})_4$ では、高価なGdを多量に使用しており、また $Fe_{0.8}Rh_{0.2}$ では非常に高価なRhを多量に使用していることから、冷蔵庫や空調などの日常的な民生用途に適用することは価格的にも難しい。

【0015】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような室温領域用に提案されている従来の磁気冷凍材料の問題点を鑑み成されたもので、本発明の目的は、室温領域において、大きなエントロピー変化を伴う磁気相転移が現われ、且つ磁気熱量効果に温度ヒステリシスがなく、従って、安定的に磁気冷凍サイクルを構成することが可能であり、それに加えて、従来のものと比べて低いコストで製造することができる磁気冷凍材料を提供することにある。

【0016】

20 【課題を解決するための手段】本発明の磁気冷凍材料は、 $NaZn_{11}$ 型の結晶構造を備え、Fe(鉄)を主たる構成元素とし、H(水素)を全構成元素に対して2原子%以上18原子%以下含有することを特徴とする。

【0017】なお、上記の結晶構造において、“Zn”に相当する位置には主としてFeが入り、“Na”に相当する位置にはランタン系列の希土類元素が入る。また、H(水素)は、格子間に入る。

30 【0018】本発明の磁気冷凍材料は、室温領域において非常に大きなエントロピー変化を示す。従って、この磁気冷凍材料に外部磁場を印加するとともにその外部磁場の値を変化させることによって、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせて、磁気冷凍を実現することができる。

【0019】更に、本発明の磁気冷凍材料は、磁気熱量効果に温度ヒステリシスが現われないので、磁気冷凍機として熱交換サイクルを構成した場合にも、運転を安定的に行うことができる。

40 【0020】更に、本発明の磁気冷凍材料は、主たる構成部材がFe(鉄)であるので、従来の磁気冷凍材料と比べて大幅に製造コストが低く、民生分野に広く適用することができる。

【0021】好ましくは、本発明の磁気冷凍材料は、全構成元素に対して、Feを61原子%以上87原子%以下、Si及びAlを合計で4原子%以上18原子%以下、Laを5原子%以上7原子%以下、含有する。

【0022】また、本発明の磁気冷凍材料は、一般式： $La(Fe_{1-x}M_x)_zH_z$

50 で表わされる。なお、上記一般式中、Mは、Si、Alからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素であり、x及びzの値は、それぞれ、

$0.05 \leq x \leq 0.2$; $0.3 \leq z \leq 3$;

で規定される。

【0023】なお、上記の一般式において、第一の構成元素であるFeの一部を、Co、Ni、Mn、Crなどの遷移金属元素で、合計で19原子%以下（全構成元素に対して19原子%以下）、磁気相転移に伴う大きなエントロピー変化（ ΔS ）が確保できる範囲で、置き換えることができる。このような微量置換により、磁気相転移温度の調整や、耐蝕性や機械強度などを高める効果がある。

【0024】その場合、本発明の磁気冷凍材料は、一般式：

$La(Fe_{1-x-y}, M_z T)_1, H_z$

で表わされ、上記一般式中、Mは、Si、Alからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素であり、Tは、Co、Ni、Mn、Crからなる遷移金属元素のグループ中から選択された1種または2種以上の元素であり、x、y、zの値は、それぞれ、

$0.05 \leq x \leq 0.2$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0.3 \leq z \leq 3$;

で規定される。

【0025】更に、上記の一般式において、第三の構成元素であるLaの一部を、Ce、Pr、Ndなどの希土類元素で、合計で1.4原子%以下（全構成元素に対して1.4原子%以下）、磁気相転移に伴う大きなエントロピー変化（ ΔS ）が確保できる範囲で、置き換えることも可能である。このような微量置換により、磁気相転移温度やエントロピー変化（ ΔS ）のピーク幅を調整することができる。

【0026】更に、第二の構成元素であるSiまたはAlの一部を、C、Ge、B、Ga、Inからなるグループ中から選択された1種または2種以上の元素で、合計で、Si及びAlの総含有量に対して50原子%未満、磁気相転移に伴う大きなエントロピー変化（ ΔS ）を確保できる範囲で、置き換えることができる。このような微量置換により、磁気相転移温度やエントロピー変化（ ΔS ）のピーク幅の調整、化合物の融点の調整、機械強度の増加などの効果がある。

【0027】好ましくは、本発明の磁気冷凍材料では、酸素の含有量を20,000ppm以下に抑える。

【0028】酸素の含有量が多い場合には、上記の磁気冷凍材料を製造する際、熔融工程（原料を溶融して混合する工程）において、酸素と他の金属元素が化合して高融点の酸化物が形成され、これが熔融金属層の中を高融点不純物として浮遊し、熔融工程及び再凝固工程において良質な磁気冷凍材料製造の阻害要因となる。従って、このような酸化物の形成を極力抑制するため、酸素含有量を20,000ppm以下に抑えることが好ましい。

【0029】好ましくは、本発明の磁気冷凍材料は、球状に形成し、その平均粒子径を100 μm 以上1500

μm 以下とする。

【0030】高い冷却能力を実現するためには、磁気冷凍作業室の内部に充填された磁気冷凍材料と熱交換媒体との間で熱交換が充分に行われることが重要である。熱交換を充分に行わせるためには、磁気冷凍材料の比表面積を大きくする必要がある。本発明の磁気冷凍材料の場合、比表面積を大きくするために、粒径を小さく設定することが効果的である。但し、粒径が小さ過ぎる場合には、熱交換媒体の圧力損失が増大するので、これを勘案して、最適な粒径を選択する必要がある。ここで、上記の磁性材料の粒子径は、好ましくは、100 μm 以上1500 μm 以下である。

【0031】なお、本発明の磁気冷凍材料は、例えば、下記の方法によって製造することができる。

【0032】(イ) Feを60原子%以上90原子%以下、Si及びAlを合計で4%以上25%以下、Laを5原子%以上10原子%以下、含む原料を溶融し、次いで、これを凝固させてインゴットを製造する；

(ロ) このインゴットに1000℃以上1250℃以下の温度で均一化熱処理を施して母合金を製造する；

(ハ) 不活性ガス雰囲気中のチャンバー内で、この母合金の熔融液滴を飛遊させ、液滴自身の表面張力によって球状の形状にするとともに、空間浮遊中に冷却凝固させて、平均粒子径が100 μm 以上1500 μm 以下の球状粒子を形成する；

(ニ) この球状粒子を水素雰囲気中で熱処理することによって、水素を2原子%以上18原子%以下含有する球状粒子を作製する。

【0033】上記の製造方法によれば、内部まで均一な水素濃度を有する実用形状の球状粒子を得ることが可能となる。なお、上記の母合金は、融点が1500℃程度であり、球状粒子への形状加工プロセス上も問題がない。

【0034】

【発明の実施の形態】次に、本発明に基づく室温領域で使用される磁気冷凍材料の幾つかの例について説明する。

【0035】下記の組成を備えた6種類の供試体を作製し、その磁化曲線及び磁場変化に伴うエントロピー変化について調べた。なお、下記の供試体1から6は、いずれも本発明に基づく磁気冷凍材料に該当する。なお、下記において、“%”は、原子百分率を意味する。

【0036】

供試体1：Fe：76.3%，Si：10.4%，La：6.7%，H：6.7%

供試体2：Fe：77.3%，Si：10.5%，La：6.8%，H：5.4%

供試体3：Fe：80.1%，Co：0.9%，Al：8.0%，La：6.8%，H：4.1%

供試体4：Fe：80.0%，Co：10.9%，La：7.0

%, H: 2.1%

供試体5: Fe: 81.3%, Co: 0.9%, Si: 8.1%,
La: 6.9%, H: 2.8%

供試体6: Fe: 76.4%, Si: 11.4%, La: 6.8
%, H: 5.4%

アーク溶解により、Fe-Si-La系の母合金、Fe-A1-La系の母合金、及びFe-Si-La系に微量のCoを添加した母合金を铸造した。これらに、全て、真空中で約1050℃の温度で10日間の均一化熱処理を施した。

【0037】次に、これら母合金に、加圧水素(H)雰囲気中(約100℃~300℃の温度)で熱処理を施し、更に、減圧アルゴン(Ar)雰囲気中(約100℃~300℃の温度)で熱処理を施して、各々の母合金中に水素を吸収させた。この水素吸収化熱処理プロセスの違いにより、上記の6種類の供試体を得た。各供試体について、その磁化の磁場依存性を様々な温度について測定した。

【0038】次に、各供試体について測定された磁化曲線より、外部印加磁場を変化させたときの電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ を、次式を用いて求めた。

【0039】

【数1】

表1. エントロピーの変化量: ΔS_{\max} [J/(K·Kg)]

磁場変化 ΔH 単位: テスラ	供試体No.						参照データ		
	1	2	3	4	5	6	Gd	Fe-Rh	Gd-Ge-Si
0~0.2	10.0	—	—	8.4	—	6.8	0.87	12.5	—
0~1.0	14.1	—	—	15.2	—	9.1	3.2	12.2	—
0~2.0	17.6	16.5	7.3	19.3	12.3	14.6	5.2	11.8	14.0
0~3.0	19.2	—	—	20.8	—	17.0	6.9	—	—
0~5.0	22.1	21.7	12.2	23.0	16.8	20.1	9.5	—	19.0
T_{peak} (K)	285	273	270	220	250	280	295	(292)	277

$\Delta S_{\max} = \Delta S(T_{\text{peak}}, \Delta H)$

T_{peak} は、任意の ΔH に対して ΔS の温度依存性がピークを示す温度

但し、Fe-Rhでは、 $\Delta H = 2.5$ テスラにおいて ΔS の温度依存性がピークを示す温度

Fe-Rh = Fe_{0.49}Rh_{0.51}: Gd-Ge-Si = Gd₅(Ge_{0.5}Si_{0.5})₄

【0044】表1から分るように、供試体1~6では、Gdと比較して遥かに大きなエントロピーの変化が観察されている。また、供試体1、2、4、6では、Fe_{0.49}Rh_{0.51}及びGd₅(Ge_{0.5}Si_{0.5})₄と比較しても大きなエントロピーの変化が観察されている。

【0045】なお、供試体1~6では、その磁気熱量効果に、実験誤差の範囲(2K程度)を越えるような大きな温度ヒステリシスは観察されなかった。

【0046】以上のように、供試体1~6では、室温領

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{\Delta H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

【0040】図1から図4に、供試体1について、外部印加磁場を、0から0.2テスラ、0から1テスラ、0から3テスラ、0から5テスラに、それぞれ変化させた場合の電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 $\Delta S(T, \Delta H)$ の計算結果を示す。外部印加磁場を0から5テスラに変化させた場合では、20(J/kg·K)を超える非常に大きなエントロピー変化が、8K以上の広い温度範囲にわたって現われている。

【0041】他の供試体(N0.2~6)についても、同様な方法によって、外部印加磁場を変化させた場合の電子磁気スピン系のエントロピーの変化量 ΔS を求めた。

【0042】表1に、各供試体について、エントロピーの変化量 ΔS がピークを示す温度(T_{peak})における、磁場変化 ΔH に対するエントロピー変化量 ΔS_{peak} の計算結果を示す。なお、表1中には、参考のため、プロトタイプのGd、及びFe_{0.49}Rh_{0.51}、Gd₅(Ge_{0.5}Si_{0.5})₄のエントロピー変化量も併せて示してある。

【0043】

【表1】

域において、電子磁気スピン系に極めて大きなエントロピー変化が生じることが確認された。

【0047】なお、供試体1~6では、X線回折により、主相は何れも立方晶のNaZn₁₄型の構造であることが確認された。また、TEM観察等により、第二相として α Fe相が僅かに析出していることが判った。

【0048】

【発明の効果】本発明の磁気冷凍材料は、室温領域において非常に大きなエントロピー変化を示す。従って、こ

の磁気冷凍材料を使用して、電子磁気スピン系と格子系との間でエントロピーの授受を行わせることによって、室温領域において磁気冷凍を実現することができる。

【0049】更に、本発明の磁気冷凍材料は、磁気熱量効果に温度ヒステリシスが現われないので、冷凍用の熱交換サイクルを構成した場合にも、運転を安定的に行うことができる。

【0050】更に、本発明の磁気冷凍材料は、主たる構成部材がFe（鉄）であるので、従来の磁気冷凍材料と比べて大幅に製造コストが低く、民生分野に広く適用することができる。

【図面の簡単な説明】

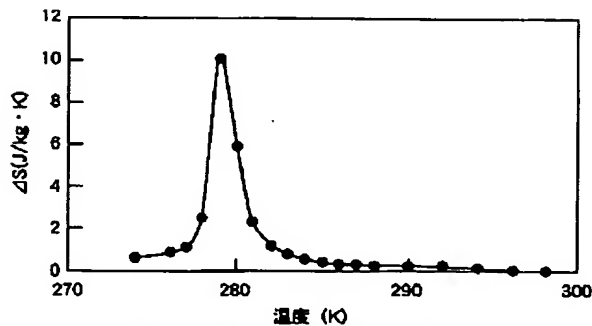
【図1】外部磁場を0から0.2テスラの間で変化させたときの供試体1のエントロピー変化量 ΔS を温度に対してプロットした図。

【図2】外部磁場を0から1テスラの間で変化させたときの供試体1のエントロピー変化量 ΔS を温度に対してプロットした図。

【図3】外部磁場を0から3テスラの間で変化させたときの供試体1のエントロピー変化量 ΔS を温度に対してプロットした図。

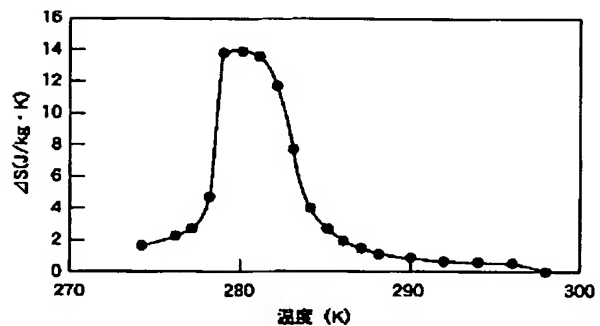
【図4】外部磁場を0から5テスラの間で変化させたときの供試体1のエントロピー変化量 ΔS を温度に対してプロットした図。

【図1】



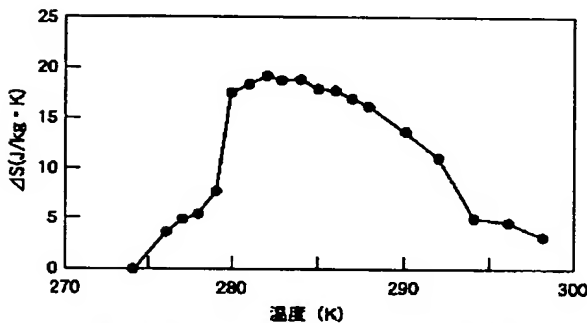
供試体1の $\Delta S(T, \Delta H=0.2T)$ の温度依存性を示す図

【図2】



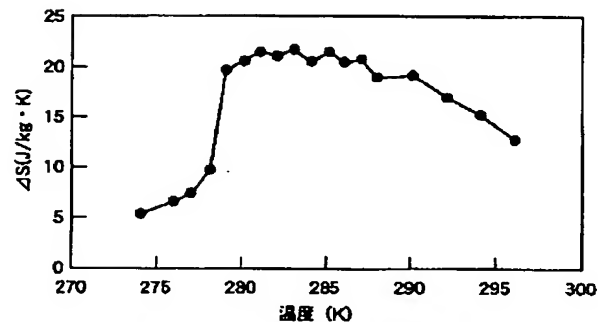
供試体1の $\Delta S(T, \Delta H=1T)$ の温度依存性を示す図

【図3】



供試体1の $\Delta S(T, \Delta H=3T)$ の温度依存性を示す図

【図4】



供試体1の $\Delta S(T, \Delta H=5T)$ の温度依存性を示す図

フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 明子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 小林 忠彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐橋 政司
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内